Über die Verkieselung von Kalksteinen,

insbesondere diejenige des Muschelkalks im badischen Oberlande.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

WILHELM CLEMM

AUS

MANNHEIM.

ACAD. LAND.BAT. BIBL.

FREIBURG i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitäts-Buchhandlung
1909.

Dekan:
Professor Dr. Neumann.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Vielfach kann man in der Natur beobachten, daß ursprünglich vorhanden gewesener kohlensaurer Kalk durch Kieselsäure ersetzt worden ist. Ein derartiger Verdrängungsvorgang findet häufig in sehr großartigem Maßstabe in der Nachbarschaft von Verwerfungsspalten statt, auf denen kieselsäurehaltige Lösungen irgendwelcher Art emporgedrungen sind. Im Kleinen hat ein solcher Vorgang in fast allen Kalkgesteinen stattgefunden, indem die darin enthaltenen, ursprünglich aus kohlensaurem Kalk bestehenden Organismenreste ganz oder teilweise verkieselt sind. Das Studium dieser Erscheinungen ist schon ziemlich alt, doch liegen genauere Beobachtungen nur in verhältnismäßig geringer Zahl vor.

Als einer der ersten griff Kuhlmann[1] die Frage der Einwirkung von Alkalisilikaten auf kohlensauren Kalk auf und stellte fest, daß beim Zusammenbringen von Kreide mit einer Auflösung von Alkalisilikat eine teilweise Umsetzung vor sich geht. Wird das Gestein nachher der Luft ausgesetzt, so erhärtet es, indem das anfangs gallertig ausgeschiedene Calciumsilikat eintrocknet, gleichzeitig aber auch durch die Kohlensäure der Luft wieder zerlegt wird unter Rückbildung von Calciumkarbonat und Abscheidung freier Kieselsäure. In gleicher Weise wird auch das in dem Gestein noch vorhandene überschüssige Alkalisilikat durch Kohlensäure zersetzt, wobei sich ebenfalls freie Kiesel-

[1] Kuhlmann, Über die hydraulischen Kalke, die Cemente und künstlichen Steine, nebst Betrachtungen über die Bildung von Kalksilikaten und auf nassem Wege entstandener Mineralien. Liebigs Annalen 41, 220 (1842).

säure abscheidet, während das gebildete Alkalikarbonat leicht durch Wasser entfernt werden kann.

Die gleichen Vorgänge finden nach Kuhlmann auch in der Natur statt, sodaß „nicht allein alle Infiltrationen und selbst Kristallisationen von Kieselerde in Kalkfelsen, sondern auch die Entstehung zahlloser kieselerdehaltiger natürlicher Gebilde analogen Reaktionen zuzuschreiben ist."

Die Ergebnisse seiner Versuche faßt Kuhlmann in folgende zwei Sätze zusammen:

1. „Bei der Zersetzung von kohlensauren Erden durch kieselsaures Kali oder Natron entstehen kieselsaure Erden, welche durch die langsame Einwirkung von mit Kohlensäure beladenem Wasser oder von doppeltkohlensauren Alkalien in einigen Fällen den Kalk- oder Magnesia-Bestandteil verlieren."

2. „Kieselerdehaltige Gebilde entstehen direkt bei langsamer Zersetzung von wässrigen kieselsauren Alkalien durch die Kohlensäure der Luft."

Bei der Verkieselung von Fossilien werden, wie schon Brongniart beobachtet hat, häufig die organischen Stoffe durch Kieselsäure ersetzt. Die Zersetzung der organischen Substanz ist nach Kuhlmann die Quelle für die Kohlensäure oder das kohlensaure Ammon, die dann die kieselsauren Alkalien zersetzen.

Daß Alkalisilikate durch überschüssige Kohlensäure schließlich vollständig zersetzt werden, ist schon von Liebig[1] festgestellt worden, während Bischof[2] annahm, daß sich hierbei neben Alkalikarbonat ein saures Alkalisilikat bilde, das selbst bei einem großen Überschuß von Kohlensäure beständig sei. Demgegenüber

---

[1] Liebig, Agrikulturchemie. 6. Auflage. S. 112.

[2] G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bonn 1847. Bd. 1, 824.

wies Struckmann[1] durch sorgfältige Versuche nach, daß die Ansicht Liebigs die richtige ist. Bei der Zersetzung scheidet sich die Kieselsäure zum größten Teil als Gallerte ab, während ein kleiner Rest als freie Kieselsäure gelöst bleibt. Der gegenteilige Befund Bischofs ist nur darauf zurückzuführen, daß er seine Versuche nicht lange genug fortgesetzt hat. Struckmann kommt zu dem Schluß, daß von Alkalisilikaten abfließende kohlensäurehaltige Gewässer neben Karbonaten und Bikarbonaten auch freie Kieselsäure, süße Gewässer dagegen neben Karbonaten Alkalisilikate enthalten.

Die von Kuhlmann nur qualitativ verfolgte Umsetzung von kohlensaurem Kalk mit Alkalisilikaten ist von Lemberg[2] auch quantitativ untersucht worden. Er ließ eine fünfprozentige Lösung von Natriumsilikat bei 100° auf kohlensauren Kalk einwirken und erhielt dabei schon nach 24 Stunden eine merkliche Umsetzung. Nachdem der Versuch unter häufiger Erneuerung der Silikatlösung 15 Tage fortgesetzt worden war, zeigte der Rückstand die unter 1 angegebene Zusammensetzung. Nach 20-tägiger Einwirkung einer fünfprozentigen Kaliumsilikatlösung, die aber nicht erneuert wurde, hatte der Rückstand die unter 2 angegebene Zusammensetzung.

	1		2
$CaCO_3$	4,77		46,00
SiO_2	58,54		33,80
CaO	35,06		15,62
Na_2O	1,63	K_2O	4,58

[1] C. Struckmann, Über die Zersetzung der alkalischen Silikate durch Kohlensäure und über die Löslichkeit der Kieselsäure in reinem Wasser, sowie bei Gegenwart von Salzsäure, Kohlensäure, Ammoniak, Salmiak und Bikarbonaten. Liebigs Annalen 94, 337 (1855).

[2] Lemberg, Über Silikatumwandlungen. Zeitschr. d. Deutsch. Geolog. Gesellsch. 28, 562 (1876).

Durch fünfzehntägige Behandlung mit Natriumkarbonat wurde das erhaltene Silikat fast vollständig wieder in Calciumkarbonat zurückverwandelt.

Lemberg betont besonders den Einfluß der Masse bei derartigen Umsetzungen; sie können nur dann in dem einen oder anderen Sinne annähernd vollständig verlaufen, wenn die löslichen Umsetzungsprodukte entfernt werden.

In der Natur kann demgemäß dieser Vorgang der Kieselsäureabscheidung besonders leicht dort vor sich gehen, wo wie z. B. in Gesteinsspalten die umgesetzten Stoffe leicht weggeführt werden und frische Lösungen an ihre Stelle treten können.

Auch die Verkieselung von Organismenresten ist wegen ihres hohen geologischen Interesses schon frühzeitig untersucht worden. Alexander Brongniart scheint der erste gewesen zu sein, der diese Erscheinung beobachtet hat. Leopold von Buch[1] widmete ihr eine besondere Abhandlung. Er kam zu dem Ergebnis „daß die Silifikation niemals die kalkige Schale unmittelbar angreife; daß sie sich nur allein auf die organische Substanz des Tieres äußere, und daß, wo eine solche organische Substanz nicht vorhanden ist, auch nie eine Silifikation stattfinde.“ Über die chemische Seite des Vorgangs, sowie über die Herkunft der Kieselsäure äußert er sich nicht.

Diese Ansicht von Buchs, daß nur der organische Teil der Schalen verkiesele, wurde von Petzholdt[2] durch den Nachweis widerlegt, daß sehr häufig auch der ursprünglich kalkige Teil der Skelette durch Kieselsäure ersetzt ist. Petzholdt zog aus seinen Untersuchungen von verkieselten Fossilien den Schluß, „daß die Verkieselung eine von der Oberfläche ausgehende Erscheinung

[1] Buch, Über Silifikation organischer Körper. Gelesen in der Akad. d. Wissensch. 1828.

[2] Petzholdt, Silifikation organischer Körper. Halle 1853.

sei und daß kein Grund vorliege, das Vorhandensein einer organischen Substanz als Bedingnis für das Zustandekommen einer Silifikation anzunehmen.“ Über den Verlauf der Verkieselung spricht er sich folgendermaßen aus: „Als verkieselndes Medium gilt mir daher Wasser, in welchem Kieselerde bis zur Sättigung neben Kohlensäure gelöst sich befindet. Mit diesem so beschaffenen Medium kommen nun die Muschelschalen und andere kalkige Teile gestorbener tierischer Organismen in Berührung, wobei die Kohlensäure den kohlensauren Kalk der Muschelschalen löst, infolge welches Prozesses Kieselerde ausgeschieden wird, welche an die Stelle des aufgelösten kohlensauren Kalkes tritt. Ob die zu verkieselnden Gegenstände während dieses Prozesses frei lagen, ob sie von schlammigem Material umgeben waren, oder ob sie bereits festes Gestein umschloß, darüber läßt sich nichts mit Bestimmtheit sagen; mir scheint es, als ob jeder dieser drei Fälle statthaben konnte.“

In neuerer Zeit hat Rauff[1] die Verkieselungserscheinungen bei fossilen Schwämmen genau studiert. Es liegt hier vielfach der eigentümliche Fall vor, daß ein ursprünglich kieseliges Skelett in eine kalkige Grundmasse eingebettet wurde, die dann allmählich zu festem Gestein erhärtete. „Das Gestein wurde von Lösungen durchzogen, die das ursprüngliche Kieselskelett vollständig auslaugten, das kalkige Sediment aber ganz unberührt stehen ließen. So bildete sich an Stelle des Kieselskeletts ein zusammenhängendes System feiner Röhrchen, die die formalen Verhältnisse des Skeletts mit allen Verzierungen und Feinheiten aufs schärfste bewahrten. Später oder auch gleichzeitig mit der Wegführung des Kiesels und in dem Maße seiner Auflösung wurden diese Hohlskelette wieder mit Kalkspat ausgefüllt. Wenn

[1] Rauff, Palaeospongiologie. Palaeontographica 40 (1893).

nach diesem Akte der Wiederausfüllung eine Durchtränkung des Gesteins mit kieseligen Lösungen erfolgte, kam es unter bestimmten Bedingungen zur Bildung jener verkieselten Spongien, die in einer Grundmasse von klarem Chalcedon das nun aus wasserhellem Kalkspat bestehende Skelett, oft in wunderbarer Schönheit der Erhaltung, einschließen.“

Das verschiedene Verhalten der kieselsäurehaltigen Lösungen gegenüber dem Sediment einerseits, dem ebenfalls kalkigen Skelett andererseits, glaubt Rauff auf Abweichungen in der physikalischen Beschaffenheit, vielleicht auch in der chemischen Zusammensetzung zurückführen zu dürfen. Für den chemischen Vorgang gibt er folgende Formeln

$$2\,CaCO_3 + 2\,SiO_2 = 2\,CaSiO_3 + 2\,CO_2$$
$$CaSiO_3 + 2\,CO_2 + H_2O = Ca(CO_3H)_2 + SiO_2$$

„Es wird also, sofern die umsetzenden kieseligen Lösungen nicht freie Kohlensäure mitbringen, nur die Hälfte der bei dem Prozesse beteiligten Kieselsäure abgeschieden werden. Die andre Hälfte wird als Kalksilikat zugleich mit dem gebildeten Calciumbikarbonat in Lösung gehen, da ja beide Substanzen, erstere besonders bei Gegenwart von Alkalisilikaten, die gewöhnlich in kieselsäurehaltigen Quellen vorhanden sind, Kieselsäure gegenüber relativ leicht löslich sind. Sobald aber das weggeführte Kalksilikat irgendwo freie Kohlensäure antrifft, findet eine neue Zersetzung in der angegebenen Weise unter neuer Ausscheidung von Kieselsäure statt.“

Da nach Bischof kohlensaurer Kalk um so leichter löslich ist, je feiner er verteilt ist, wäre es möglich, „daß die Verkieselung deswegen zuerst das maschenerfüllende Sediment, aber nicht zugleich die verkalkten Skelettbälkchen ergreift, weil die Kohlensäure zunächst auf die am meisten mikrokristallinischen Strukturen,

also zunächst auf den mikrokristallinischen Anteil des Sedimentes wirkt, und indem sie diesen löst, Raum für die abzuscheidende Kieselsäure schafft. Vielleicht sind es aber auch chemische Unterschiede, die den eigentümlichen Verlauf der Verkieselung bestimmen. Oder beiderlei Ursachen, strukturelle wie chemische Differenzen wirken dabei zusammen.“

Auch dem mehr oder minder großen, fast niemals aber fehlenden Tongehalt der Kalksteine schreibt Rauff einen wesentlichen Einfluß auf die Verkieselung zu, indem die Tonerdesilikate die eindringende Kieselsäure an sich reißen und niederschlagen sollen. Auf die Tonpartikelchen wirkt Kieselsäure oder Kohlensäure oder beide zersetzend unter Bildung von verhältnismäßig leichtlöslichen Kalk-Tonerdesilikaten, die in Lösung gehen und weggeführt werden, während wiederum Kieselsäure als schwer lösliches Endprodukt der Zersetzung abgeschieden wird. Die tonigen Beimengungen sind aber vorzugsweise an den mikrokristallinischen Anteil des Kalkes gebunden. Sie verringern sich um so mehr, je körniger und durchsichtiger dieser wird. Ebenso werden mit dem Fortschreiten der Verkieselung nicht nur die anfangs noch vorhandenen Kalkspatkörnchen entfernt, sondern auch die Tonteilchen mehr und mehr zersetzt und aufgelöst, so daß schließlich ein reiner, wasserheller oder nur leicht gefärbter Chalcedon übrigbleibt.

Wie sich aus dem Gesagten ergibt, sind wir von einer einheitlichen und klaren Vorstellung über den Verlauf der Verkieselungserscheinungen noch weit entfernt und es wird noch mancher Untersuchungen der natürlichen Verhältnisse und noch mancher zweckmäßig ausgeführter Versuche bedürfen, ehe hier völlige Klarheit geschaffen sein wird. Einen Beitrag zur Lösung dieser Fragen zu liefern, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Verkieselungserscheinungen da sehr gut studieren, wo durch Verwerfungen von Teilen der Erdrinde gegeneinander größere Spalten und Risse entstanden sind, die das Aufsteigen kieselsäurehaltiger Lösungen ermöglichten. In besonders schöner Weise sind diese Verhältnisse an der Hauptschwarzwaldverwerfung zu beobachten, auf deren ganze Erstreckung hin sich eine Abscheidung von Kieselsäure beobachten läßt, die, auf das anstehende Nebengestein übergreifend, dieses bisweilen auf beträchtliche Entfernungen hin ganz verkieselt, wie dies namentlich in der Umgebung von Badenweiler in ausgedehntem Maße der Fall ist. Eine Untersuchung dieser Vorgänge wird man am zweckmäßigsten an einem Gestein vornehmen, das durch seine natürliche chemische Zusammensetzung geeignet ist, auch kleinere durch Eindringen von Kieselsäure hervorgerufene Veränderungen deutlich erkennen zu lassen. Der Buntsandstein ist hierzu nicht geeignet, da derselbe an sich schon einen sehr hohen Gehalt an Kieselsäure besitzt und die Unterschiede infolgedessen im Vergleich zur ganzen vorhandenen Menge nur sehr klein sind, Unterschiede, wie sie schon innerhalb eines einzelnen Handstücks des normalen Gesteins recht wohl auftreten können. Viel geeigneter hierzu ist der Muschelkalk, der in der weiteren Umgebung von Freiburg mehrfach zutage tritt und wegen seiner Verwendbarkeit als Baustein in verschiedenen größeren Steinbrüchen gut aufgeschlossen ist. Um nun die durch die Verkieselung herbeigeführten Veränderungen genauer kennen zu lernen, war es vor allem nötig, die Zusammensetzung des normalen Muschelkalks unserer Gegend festzustellen. Zu diesem Zweck wurden Proben von Muschelkalk

gewählt, wie sie in Emmendingen und am Jesuitenschloß bei Merzhausen zu Tage treten; zur Vergleichung wurde auch noch eine Probe Muschelkalk vom Wartberg bei Pforzheim untersucht. In geologischer Hinsicht gehören alle untersuchten Stücke dem Hauptmuschelkalk an.

Muschelkalk von Emmendingen.

Steinmann[1] gibt eine allgemeine Schilderung des Muschelkalks in der Umgebung von Freiburg. Der Hauptmuschelkalk, mit dem wir es hier allein zu tun haben, besteht aus kalkigen Bänken, die durch dünne Ton- oder Mergellagen getrennt sind; in seinen oberen Lagen treten dolomitische Kalke und Dolomite auf. Der Bruch hinter dem neuen Friedhof von Emmendingen, dem die Proben entnommen wurden, gehört der unteren Abteilung des Hauptmuschelkalks an, die durch Trochiten- und Nodosuskalk gebildet wird.

Von den beiden analysierten Proben wurde die erste der tiefsten anstehenden Gesteinsbank entnommen, die durch das Vorkommen zahlreicher Kieselknollen gekennzeichnet ist.

Der Kalkstein zeigt ein gleichmäßig dichtes Aussehen und ist hell graubräunlich gefärbt. Die rundlichen Kieselknollen besitzen fast rein weiße Farbe und eine poröse Beschaffenheit; von dem umgebenden Kalkstein sind sie sehr scharf abgegrenzt. Eine qualitative Untersuchung dieser Knollen ergab neben überwiegend Kieselsäure noch erhebliche Mengen von kohlensaurem Kalk; Sesquioxyde und Magnesia fehlten dagegen fast völlig.

Die quantitative Analyse ergab für den Kalkstein folgende Zusammensetzung:

---

[1] Steinmann und Graeff, Geologischer Führer der Umgebung von Freiburg. Freiburg i. Br. 1890. S. 52.

CaO	54,61
MgO	0,56
CO_2	43,32
SiO_2	1,45
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,50
H_2O (120°)	0,17
	100,61

1,0953 g Sbst.: 0,0159 g SiO_2; 0,0055 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,5981 g CaO; 0,0168 g $Mg_2P_2O_7$.
0,8694 g Sbst.: 0,0015 g H_2O (120°) und 0,3756 g Glühverlust.
0,5175 g Sbst.: 0,2242 g CO_2.

Berechnet man hieraus den Gehalt an Karbonaten, so kommt man zu folgenden Zahlen:

CaO	54,61	97,41 % $CaCO_3$
CO_2	42,80	
MgO	0,56	1,17 % $MgCO_3$
CO_2	0,61	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	43,41	CO_2	43,32.

Beim Auflösen des Kalksteins in Salzsäure war nur ein schwacher Geruch nach Bitumen zu bemerken. Die mit Salzsäure angeätzten Stücke lassen mit der Lupe eine feine Rogensteinstruktur erkennen. Von dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand wurden die feinsten Anteile, die tonigen und organischen Stoffe enthaltend, durch Abschlämmen entfernt und der Rest unter dem Mikroskop untersucht. Er bestand fast ausschließlich aus Quarz. Dieser bildet zum Teil unregelmäßige Körner, die vielfach zu zusammenhängenden Blättchen verwachsen sind und wohl Bruchstücke von verkieselten Fossilresten darstellen. Die Hauptmenge des Quarzes besteht jedoch aus beiderseitig gut ausgebildeten Kristallen, die in der

Mitte dicht mit Einschlüssen angefüllt sind, während der Rand meist frei davon ist. Die Dicke schwankt etwa zwischen 5—100 μ, die Länge von 80—200 μ. Die kleineren Kristalle enthalten verhältnismäßig weniger Einschlüsse als die großen. Nicht selten sind mehrere Kristalle parallel miteinander verwachsen.

Außer Quarz zeigten sich ganz vereinzelte gut ausgebildete Turmalinkriställchen, deren größter 35 μ Breite bei 160 μ Länge besaß. Sie zeigen starken Pleochroismus von farblos nach dunkelbraun. Auch der große, an dem einen Ende abgebrochene Turmalinkristall war im unteren Teil voller Einschlüsse, während der Kopf davon frei war. Ferner wurden einige Zirkonkriställchen, sowie wenige Muskowitblättchen beobachtet.

Die zweite analysierte Probe entstammte einer etwa 3 m höher liegenden Schicht, die sich dicht unter der unteren Trochitenbank befindet. In Farbe und Struktur gleichen die Stücke vollkommen der vorher beschriebenen Probe. Es ist ebenfalls ein gleichmäßig dichter Kalkstein von graubräunlicher Farbe. In dieser Bank kommen keine Kieselknollen vor.

Analyse:

CaO	52,70
MgO	1,73
CO_2	43,30
SiO_2	2,14
$Al_2O_3 + Fe_xO_3$	0,41
H_2O (120°)	0,16
	100,44

1,0561 g Sbst.: 0,0226 g SiO_2; 0,0043 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,5566 g CaO; 0,0503 g $Mg_2P_2O_7$.

0,9159 g Sbst.: 0,0015 g H_2O (120°) und 0,3962 g Glühverlust.

0,4995 g Sbst.: 0,2163 g CO_2.

Die Berechnung auf den Gehalt an Karbonaten ergab hier folgende Werte:

CaO	52,70	94,01% $CaCo_3$
CO_2	41,31	
MgO	1,73	3,61% $MgCO_3$
CO_2	1,88	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	43,19	CO_2	43,30.

Beim Auflösen in Salzsäure machte sich gleichfalls nur ein schwacher Bitumengeruch bemerklich. Die mit Salzsäure angeätzten Stücke besitzen nach dem Trocknen einen zusammenhängenden weißen Überzug, in dem mit der Lupe einzelne größere Quarzkriställchen zu erkennen sind; Rogensteinstruktur ist nicht zu bemerken. Beim Anhauchen geben die geätzten Stücke einen starken Tongeruch, der bei dem unveränderten Kalk sehr viel weniger hervortritt. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthielt ziemlich viel tonige Stoffe, die durch Abschlämmen entfernt wurden. Unter dem Mikroskop erwies sich die Hauptmasse wieder als aus Quarz bestehend, zum Teil in gut ausgebildeten Kristallen von 20—30 μ Dicke und 30—90 μ Länge. Die Kristalle enthielten ebenfalls sehr viel Einschlüsse.

Daneben zeigten sich ganz vereinzelte gut ausgebildete Turmalin- und Zirkonkriställchen.

Wie man sieht, ist die obere Bank erheblich reicher an Magnesiumkarbonat und ist schon als ein dolomitischer Kalk zu bezeichnen. Einige weitere Stücke wurden nur qualitativ untersucht. In den höheren Bänken nimmt der Magnesiumgehalt noch weiter zu, die stärkere Dolomitisierung anzeigend. Die Trochitenbänke enthielten auch deutlich nachweisbare Mengen von Phosphorsäure.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes einer größeren Menge

Kalkstein von verschiedenen Stellen des Bruchs ergab sich im wesentlichen das gleiche Bild wie bei den vorher beschriebenen Proben. Zur bequemeren Herstellung der mikroskopischen Präparate wurde der Rückstand durch Schlämmen in fünf Teile von verschiedener Korngröße getrennt. In allen bestand die Hauptmasse aus Quarz, teils in unregelmäßigen Körnern, teils in gut ausgebildeten Kristallen, die alle sehr reich an Einschlüssen waren. Häufig sind die Kristalle derart verzerrt, daß sie parallel einer Pyramidenfläche verlängert sind. In dem feinsten, bei 0,5 mm Schlämmgeschwindigkeit übergehenden Anteil besaßen die Kriställchen eine Dicke von etwa 5 μ und darüber bei einer Länge von etwa 10 μ an. Bei 2 mm Geschwindigkeit ging etwa ein Drittel der Gesamtmenge des Rückstandes über; neben den etwas größeren Quarzkristallen zeigten sich einige wenige Zirkone und Turmaline. In dem bei 7 mm Geschwindigkeit übergehenden Teil besaßen die etwa 40—80 μ dicken und 50—120 μ langen Quarzkristalle vielfach einen rotbräunlichen Überzug von tonigen oder organischen Stoffen, der beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure verschwand. Daneben zeigten sich wieder einige Turmaline und Zirkone. In noch größerer Menge waren die färbenden Stoffe in dem bei 25 mm Schlämmgeschwindigkeit übergehenden Teil enthalten; die Quarze hatten hier eine Dicke von 50 bis 200 μ bei einer Länge bis zu 260 μ. Der im Schlämmzylinder schließlich zurückbleibende Rest bestand fast ausschließlich aus Bruchstücken von verkieselten Fossilresten. Seine Menge betrug etwa ein Viertel des in Salzsäure unlöslichen Teils.

Muschelkalk von Merzhausen.

Der Muschelkalk von Merzhausen liegt der Hauptschwarzwaldverwerfung schon bedeutend näher, die in etwa 500 m Entfernung daran vorbeizieht.

Brombach[1] gibt von dem Bruch dicht unterhalb des Jesuitenschlößchens folgendes geologische Profil:

Nodosuskalk	13 m blaugraue, plattige bis dünnbankige Kalke, unten ruppig und dolomitisch.
Trochitenkalk	1,5 m blaugraue bankige Trochitenkalke. 1,5 m grauer, dickbankiger, oolitischer Trochitenkalk (Rogenstein). 11 m blaugraue, bankige Trochitenkalke mit wenigen zerstreuten Kieselkonkretionen, mit Coenothyris vulgaris. 4,5 m blaugraue, dickbankige Kalke mit Kieselkonkretionen.

Unter dem Trochitenkalk tritt noch der Zellenkalk des mittleren Muschelkalks zu Tage[2], der sich schon durch seine viel hellere Farbe von der Hauptmasse des Gesteins unterscheidet.

Auf ihre chemische Zusammensetzung wurden drei Stücke untersucht, von denen das erste dem Zellenkalk, die beiden anderen dem Trochitenkalk an verschiedenen Stellen entnommen wurden.

Zellenkalk des mittleren Muschelkalks. Das Gestein unterscheidet sich von dem Hauptmuschelkalk schon durch seine viel hellere, gelblichgraue Farbe. Es ist etwas porös und von vielen sehr feinen Klüften durchzogen, auf denen vielfach Eisen- und Mangan-

---

[1] Brombach, Beitrag zur Kenntnis der Trias am südwestlichen Schwarzwald. Mitteil. d. Gr. Bad. Geol. Landesanstalt 4, 429 (1903).

[2] Steinmann und Graeff, Geolog. Führer von Freiburg, S. 53 (1890) und Erläuterungen zu Blatt Ehrenstetten—Hartheim der geologischen Karte des Großherzogtums Baden, S. 25 (1897).

dendriten ausgeschieden sind. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

CaO	30,43
MgO	19,34
FeO	0,41
CO_2	45,73
SiO_2	3,60
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,57
H_2O (120°)	0,14
	100,22

0,9275 g Sbst.: 0,0334 g SiO_2; 0,0096 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,2822 g CaO; 0,4948 g $Mg_2P_2O_7$.
3,5908 g Sbst.: 0,0148 g FeO.
0,9422 g Sbst.: 0,0013 g H_2O (120°) und 0,4306 g Glühverlust.
0,5082 g Sbst.: 0,2324 g CO_2.

Berechnung auf Karbonate.

CaO	30,43	54,28% $CaCO_3$
CO_2	23,85	
MgO	19,34	40,42% $MgCO_3$
CO_2	21,08	
FeO	0,41	0,66% $FeCO_3$
CO_2	0,25	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	45,18	CO_2	45,73.

Bei der Behandlung mit Salzsäure wird das Gestein sehr ungleichmäßig angegriffen; es wechseln tief eingefressene Rinnen mit spitz hervorstehenden Partien, so daß Formen entstehen, die an eine Schrattenbildung im kleinen erinnern.

Eine größere Menge Dolomit wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und der unlösliche Rückstand nach Entfernung der allerfeinsten, tonigen Teilchen durch Schlämmen in mehrere Teile von verschiedener Korngröße zerlegt und diese unter dem Mikroskop untersucht. Alle Präparate enthielten erhebliche Mengen dunkler Stoffe, die beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure verschwanden und wohl organischer Natur sein dürften. Im übrigen bestand die Hauptmasse aus Quarz. Die kleinsten etwa 2—20 μ dicken und 5—40 μ langen Kriställchen sind scharf ausgebildet und wasserhell durchsichtig, während die größeren, bis 200 μ langen vielfach abgerundet sind und viele Einschlüsse enthalten, wenn auch weniger als die Quarze aus dem Muschelkalk von Emmendingen. Die größeren Kristalle sind häufig seitlich parallel einer Pyramidenfläche verzerrt. Daneben zeigten sich unregelmäßige Quarzkörner, die vielfach zu größeren Massen verwachsen waren und wohl verkieselte Fossilreste vorstellen. Diese Massen sind infolge ihres Gehaltes an organischen Stoffen grau gefärbt und ganz undurchsichtig, beim Glühen werden sie weiß. Von sonstigen Mineralien wurden mehrfach helle Glimmerblättchen, sowie vereinzelte Zirkonkriställchen beobachtet. In dem mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Präparat zeigten sich viele kleine braundurchsichtige, isotrope Kristallbruchstücke.

Trochitenkalk. Die beiden anderen analysierten Stücke gehörten dem Trochitenkalk an. Die erste Probe wurde in etwa 6 m Höhe über der unteren Grenze des Hauptmuschelkalks entnommen. Das hellgelbgrau gefärbte Gestein besitzt eine gleichmäßig feinkristallinische Beschaffenheit; hier und da zeigen sich Querschnitte von Fossilresten. Bei den mit Salzsäure angeätzten Stücken ist die Oberfläche mit verhältnismäßig großen wasserklaren Quarzkriställchen, sowie weißlichen Aggregaten kleinerer Körnchen bedeckt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

CaO	53,93
MgO	0,65
CO_2	43,33
SiO_2	1,42
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,52
H_2O (120°)	0,26
	100,11

1,4613 g Sbst.: 0,0208 g SiO_2; 0,0076 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,7881 g CaO; 0,0264 g $Mg_2P_2O_7$;
0,8399 g Sbst.: 0,0022 g H_2O (120°) und 0,3646 g Glühverlust.
0,5197 g Sbst.: 0,2252 g CO_2.

Berechnung auf Karbonate:

CaO	53,93	96,21 % $CaCO_3$
CO_2	42,28	
MgO	0,65	1,36 % $MgCO_3$
CO_2	0,71	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	42,99	CO_2	43,33.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand bestand fast ausschließlich aus Quarz, daneben waren nur vereinzelte Glimmerblättchen zu bemerken. Die kleinen Quarzkriställchen sind meist sehr gut und scharf ausgebildet, während die größeren mehr rundlich und häufig verzerrt sind. Im allgemeinen sind sie nicht viel länger als breit, nur ausnahmsweise finden sich solche, die etwa 4—5 mal so lang als dick sind.

Die zweite Probe stammte aus einer etwa 12 m über der unteren Grenze gelegenen Bank. Der wesent-

lich dunkler und mehr bräunlich gefärbte, ziemlich dichte Kalkstein ist vielfach von gelblichen, wohl dolomitischen Adern durchzogen; Querschnitte von Fossilresten sind nicht selten. Bei der Analyse eines ausgesuchten, ganz gleichmäßigen Stückes wurden folgende Zahlen erhalten:

CaO	54,09
MgO	0,82
CO_2	43,07
SiO_2	1,67
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,41
H_2O (120°)	0,14
	100,20

0,8982 g Sbst.: 0,0150 g SiO_2; 0,0037 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,4858 g CaO; 0,0202 g $Mg_2P_2O_7$.
1,2432 g Sbst.: 0,0018 g H_2O (120°) und 0,5349 g Glühverlust.
0,4982 g Sbst.: 0,2146 g CO_2.

Berechnung auf Karbonate:

CaO	54,09	96,49% $CaCO_3$
CO_2	42,40	
MgO	0,82	1,71% $MgCO_3$
CO_2	0,89	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	43,29	CO_2	43,07.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand bestand auch hier neben wenig Glimmer nur aus Quarz. Die Kriställchen sind aber erheblich kleiner und unregelmäßiger als bei der vorhergehenden Probe. Die jeweils bestimmten Glühverluste stimmten mit den gefundenen Kohlensäuremengen überein, ein Zeichen, daß wägbare

Mengen von organischen Stoffen oder chemisch gebundenem Wasser fehlten. Sie stellten sich wie folgt:

Glühverlust	CO_2
1) 45,70	45,73
2) 43,41	43,33
3) 43,03	43,07

Wie sich aus diesen Analysen ergibt, kommt die unterste Bank in ihrer Zusammensetzung einem Normaldolomit sehr nahe und muß daher noch zum mittleren Muschelkalk gerechnet werden, wie dies von Steinmann auch geschehen ist. Die beiden anderen Stücke, die dem eigentlichen Trochitenkalk entsprechen, stimmen in ihrer Zusammensetzung nicht nur untereinander, sondern auch mit dem typischen Vorkommen von Emmendingen fast vollständig überein. Die Berechnung auf Karbonate ergibt, daß der gesamte Kalk an Kohlensäure gebunden ist. Die Kieselsäure ist als solche in dem Gestein vorhanden. Auf sonstige Beimengungen untersucht, ergab ein wässeriger Auszug des feingepulverten Kalksteins: keine Schwefelsäurereaktion; Silbernitrat gab nur eine schwache Trübung. Der Eindampfrückstand, mikrochemisch untersucht, ergab deutliche Reaktionen auf Calcium, Kalium, Chlor und Schwefelsäure, dagegen waren kein Natrium und nur Spuren von Phosphorsäure vorhanden.

Eine größere Menge Kalkstein von verschiedenen Stellen des Bruchs, aber ausschließlich aus der unteren Hälfte des Trochitenkalks herrührend, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und der Rückstand der bequemeren Untersuchung halber wie bei dem Emmendinger Kalk durch Schlämmen in fünf verschiedene Teile zerlegt. In dem feinsten Teil waren die Quarzkriställchen sehr klein, etwa $5 \times 10\ \mu$; vereinzelte stark licht- und doppelbrechende Nadeln stellten wohl Zirkon vor. In den mittleren Anteilen war neben Quarz Zirkon in scharfen Kristallen, sowie auch in abgerollten Körnern

mit Sicherheit zu erkennen; außerdem wurden einige Turmaline beobachtet. Beide Mineralien nebst Glimmer waren auch in dem gröbsten Teil vorhanden. Die Quarzkristalle waren im allgemeinen rundlich und voller Einschlüsse, ausnahmsweise wurden auch mehr längliche, etwa 40×200 μ große, beobachtet. Außerdem zeigten sich viele aus kleinen Quarzkörnchen bestehende konische Röhrchen von etwa 50 μ Durchmesser und bis zu 0,5 mm Länge, die meistens gerade, zuweilen jedoch auch ein wenig gekrümmt und an dem spitzeren Ende geschlossen sind. Nach einer Untersuchung, die auszuführen Herr Prof. Dr. Deecke die Liebenswürdigkeit hatte, handelt es sich hierbei um verkieselte Stachelanhänge von Ophiuriden oder Asteroiden. Ferner wurden isotrope, gelbbraun gefärbte Körner beobachtet, deren Natur nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte.

Muschelkalk vom Wartberg bei Pforzheim.

Zur Vergleichung wurde auch noch eine Probe Muschelkalk vom Wartberg bei Pforzheim untersucht. Die Stücke stammten aus einem kleinen Aufschluß dicht unterhalb des Turmes auf der Spitze des Berges. Sie besitzen eine sehr ungleichmäßige, fast breccienartige Beschaffenheit, die durch das massenhafte Vorkommen zerriebener Fossilreste bedingt ist. Dazwischen finden sich kleinere oder größere, vollständig dichte Partien; ein derartiges gleichmäßiges Stück wurde zur Analyse verwandt. Hierbei wurden folgende Zahlen erhalten:

CaO	54,52
MgO	Spuren
CO_2	42,60
SiO_2	1,98
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,46
H_2O (120°)	0,11
H_2O (geb.) + org. St.	0,68
	100,35

1,0759 g Sbst.: 0,0213 g SiO_2; 0,0049 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,5866 g CaO;

1,0091 g Sbst.: 0,0011 g H_2O (120°) und 0,4367 g Glühverlust (43,28%).

0,6082 g Sbst.: 0,2591 g CO_2.

$$\left.\begin{array}{l} CaO = 54{,}52 \\ CO_2 = 42{,}74 \end{array}\right\} 97{,}26\,\% \; CaCO_3.$$

Die makroskopisch dicht erscheinenden Partien bleiben dies auch nach dem Anätzen mit Salzsäure, während die übrigen Teile hiernach mit der Lupe eine deutliche Rogensteinstruktur erkennen lassen. Die Fossilreste, namentlich Trochiten, sind zum Teil verkieselt und bleiben daher beim Lösen zurück. Auf den angeätzten Stücken sieht man mit der Lupe, besonders auf den dichten Teilen viele lange, fast nadelförmige Quarzkriställchen. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand einer größeren Menge Kalkstein wurde durch Schlämmen in mehrere Teile zerlegt und diese mikroskopisch untersucht. Der feinste Teil besteht hauptsächlich aus kleinen, aber gut ausgebildeten Quarzkriställchen von etwa $5 \times 10\ \mu$, die alle mehrmals länger als dick sind und nur verhältnismäßig wenig Einschlüsse enthalten. Daneben ist ziemlich viel Muskowit vorhanden. In den mittleren Anteilen sind die Quarze natürlich größer, etwa $35 \times 200\ \mu$; Glimmer ist ebenfalls vorhanden, ebenso hier und da auch etwas Zirkon. In dem gröbsten Anteil sind die bis 0,5 mm langen Quarzkristalle schon mit der Lupe deutlich zu erkennen; sie werden bis zehnmal so lang als dick und sind gleichfalls verhältnismäßig arm an Einschlüssen. Außerdem findet sich der Quarz in weißen, körnigen Massen mit Aggregatpolarisation. Der Schlämmrückstand enthält viel Fossilreste und bis 1 mm lange Quarze.

Wenn auch die Unterschiede im Aussehen der Auflösungsrückstände der verschiedenen Kalksteine nicht sehr erheblich waren, so genügten sie doch, um die zusammengehörigen Präparate unschwer als solche erkennen zu lassen.

Zum Studium der Verkieselungserscheinungen ist, wie schon anfangs bemerkt wurde, die Umgebung von Badenweiler besonders geeignet. Aus diesem Grunde ist sie auch schon von verschiedenen Seiten geologisch untersucht worden. Eine genauere Schilderung der in jener Gegend zutage tretenden Gesteine verdanken wir Sandberger[1]. Nach seinen Angaben bildet der Muschelkalk, und zwar Hauptmuschelkalk, südlich von Badenweiler einen zusammenhängenden Zug bis in die Gegend von Kandern. Dieses Vorkommen von Muschelkalk beansprucht unser Interesse nicht nur dadurch, daß in ihm eine Anzahl dem Muschelkalk sonst fremder Mineralien vorkommen, sondern ganz besonders auch durch seine Verkieselungserscheinungen. Von Norden her setzt der Muschelkalk mit gelblichgrauen, schwach dolomitischen und tonigen Bänken ein und bildet dann im weiteren Verlaufe einen kleinen bewaldeten Hügel vor dem Bürgeler Berg, wo, wie Sandberger schreibt, „besonders in den oberen Bänken Manganschwärze und Schwerspatkristalle die zahlreichen kleinen Drusen füllen.“ In dem von mir untersuchten Obereggener Bruch, der wohl in damaliger Zeit noch nicht ausgebeutet wurde, fand ich die Angaben Sandbergers vollauf bestätigt. Neben einigen dunkeln Nestern von manganhaltigem Gestein ist der Muschelkalk durchzogen von breiten Bändern, wohl früheren Klüften, die mit hahnenkamm-

[1] Sandberger, Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Großherzogtums Baden. Siebentes Heft. „Geologische Beschreibung der Umgebungen von Badenweiler.“ Karlsruhe 1868.

förmigen Kristallen von Schwerspat ausgefüllt sind. In Drusen fand ich ziemlich viele Pseudomorphosen von Brauneisenerz. Weiter südlich setzt sich dann der Muschelkalk in größerer Breite noch über Kandern hinaus fort. Daß wir es hier mit oberem Muschelkalk zu tun haben, unterliegt auch nach Sandbergers Meinung keinem Zweifel.

Sandberger und mit ihm Wollemann[1] hielten das Muttergestein des Badenweilener Erzganges für verkieselten Buntsandstein. Schon das ganze Aussehen des Gesteins weist aber darauf hin, daß man es auch hier mit Muschelkalk zu tun hat, und hierfür ist es späterhin auch immer angesehen worden. Kürzlich wurden nun auch von Herrn Professor Deecke in dem vollständig verkieselten Gestein Abdrücke von Trochiten gefunden und damit der endgültige Beweis geliefert, daß es sich tatsächlich um oberen Muschelkalk handelt. Das Vorkommen von Muschelkalk unmittelbar nördlich von Badenweiler am Wege von Oberweiler zur Schwärze war Sandberger noch nicht bekannt. Es ist von Lent[2] beschrieben worden. Es ist dies wohl die Stelle, an der sich die Hauptschwarzwaldverwerfung am schönsten beobachten läßt. Sie liegt am Waldrand rechts von dem Wege, der von der Haltestelle Hasenburg zur Schwärze führt kurz bevor dieser Weg unterhalb des Sanatoriums links über die Wiese abbiegt. Unmittelbar neben der von einem etwa 0,5 m mächtigen Quarzitgang ausgefüllten Verwerfungsspalte sieht man auf der rechten Seite Kulmkonglomerat, auf der anderen Seite dagegen Muschelkalk anstehen. Letzterer ist hier ebenfalls verkieselt und hier und da von Schwerspatadern durchsetzt, doch er-

[1] Wollemann, Zur Kenntnis der Erzlagerstätte von Badenweiler und ihrer Nebengesteine. Inaugural-Dissertation Würzburg 1887.

[2] Lent, Der westliche Schwarzwaldrand zwischen Staufen und Badenweiler. Mitteilg. d. Großh. Badischen Geolog. Landesanstalt 2, 645 (1893).

reicht die Verkieselung bei weitem nicht die Ausdehnung wie bei Badenweiler, sie ist vielmehr auf die allernächste Nachbarschaft der Verwerfungsspalte beschränkt.

Muschelkalk von der Schwärze bei Oberweiler.

Das Aussehen des Muschelkalks wechselt sehr. In unmittelbarer Nähe der Verwerfung ist er im allgemeinen ziemlich grobkörnig und spätig, entsprechend der gewöhnlichen Beschaffenheit der Trochitenbänke. Etwas weiter oben stellen sich mehr dünnplattige, teils dunkelbraun, teils mehr gelblichbraun gefärbte Kalke ein und noch weiter gegen die Schwärze zu finden sich dunkelgraue, ebenfalls ziemlich dünnplattige Schichten. Wie die Analyse ergab, haben wir es hier bereits mit dem Trigonodusdolomit zu tun, dessen Vorkommen an dieser Stelle bisher nicht bekannt war.

Die Verkieselung beschränkt sich, wie schon erwähnt, auf die allernächste Nähe der Verwerfungskluft. Sie tritt sehr unregelmäßig auf, so daß am gleichen Handstück vollständig verkieselte Partien neben dem unveränderten kohlensauren Kalk vorhanden sind. Vielfach ist der Kalkstein von Klüften durchzogen, auf denen sich Schwerspat ausgeschieden hat. Feine Spalten dieser Art gehen bis in den Trigonodusdolomit hinein. In dem die Verwerfungsspalte ausfüllenden Quarzit finden sich zuweilen auch Erze, besonders Kupferkies, immer aber nur in sehr geringer Menge; in winzigen, mikroskopisch kleinen Partikeln treten diese Erze auch in den Kalksteinen selbst auf.

Von dieser Stelle wurden drei Stücke untersucht, von denen zwei in allernächster Nähe der Verwerfung geschlagen waren, während das dritte bereits dem Dolomit angehört.

Ein ausgesuchtes, möglichst gleichmäßiges Stück hatte folgende Zusammensetzung:

CaO	53,61
MgO	0,89
CO_2	42,89
SiO_2	1,94
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,82
H_2O (120°)	0,09
	100,24

1,0816 g Sbst.: 0,0210 g SiO_2; 0,0089 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,5798 g CaO; 0,0265 g $Mg_2P_2O_7$.

1,2487 g Sbst.: 0,0011 g H_2O (120°); 0,5359 g Glühverlust.

0,5169 g Sbst.: 0,2217 g CO_2.

Berechnung auf Karbonate:

CaO 53,61, CO_2 42,02 } 95,63% $CaCO_3$

MgO 0,89, CO_2 0,97 } 1,86% $MgCO_3$

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	42,99	CO_2	42,89.

Beim Auflösen in Salzsäure hinterläßt der Kalkstein sehr viel tonige Stoffe, die durch vorsichtiges Abschlämmen entfernt wurden, der Rest bestand aus Quarz in meist unregelmäßigen Körnern.

Ein zweites Stück, das sich beim Betrachten mit bloßem Auge von dem ersten nur durch sein mehr spätiges Aussehen unterschied, zeigte sich beim Auflösen in Salzsäure ganz durchsetzt von oolithischen Bildungen,

die aus kleinen Quarzkriställchen zusammengesetzt waren. Die Analyse dieses Stückes ergab folgende Werte:

CaO	48,52
MgO	0,35
CO_2	38,74
SiO_2	11,44
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1,61
H_2O (120°)	0,20
	100,86

0,7387 g Sbst.: 0,0845 g SiO_2; 0,0119 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,3584 g CaO; 0,0071 g $Mg_2P_2O_7$.
0,8422 g Sbst.: 0,0017 g H_2O (120°); 0,3263 g Glühverlust.

Berechnung auf Karbonate:

CaO	48,52	86,55% $CaCO_3$
CO_2	38,03	
MgO	0,35	0,73% $MgCO_3$
CO_2	0,38	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	38,41	CO_2	38,74.

Beim Auflösen des Gesteins in verdünnter Salzsäure bildete die Lösung einen zähen schwarzen Schaum und roch sehr stark nach Bitumen. Der unlösliche Rückstand war außerordentlich groß. Er bestand fast ausschließlich aus Hohlkugeln, die aus klaren, meist gut ausgebildeten, radial stehenden Quarzkriställchen zusammengesetzt waren. In ihrem Aussehen erinnern diese Kugeln an das Skelett eines kurzstacheligen Seeigels. An Bruchstücken sieht man, daß die Quarzkriställchen an beiden Enden gut ausgebildet sind und frei in das Innere der Kugel hineinragen. Die einzelnen Kristalle sind etwa 5—10 μ dick und 20—50 μ lang.

Die etwas höher gegen die Schwärze zu anstehenden mehr plattigen, dunkelbraun gefärbten Schichten dürften ihrer Lage nach dem Nodosuskalk angehören. Die braune Farbe verdanken sie einem erheblichen Gehalt an höheren Manganoxyden, der sich beim Auflösen in Salzsäure durch einen starken Chlorgeruch bemerklich macht. Der unlösliche Rückstand besteht nach Entfernung der tonigen Teile vorwiegend aus Quarz in unregelmäßigen Körnern; daneben bemerkt man ziemlich viel Turmalin und Muskowit, seltener auch Zirkon. Stark licht- und doppelbrechende lange (hexagonale?) Nadeln, sowie scharf begrenzte rhombische Blättchen konnten ihrer mineralischen Natur nach nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

Die analytische Untersuchung des dritten Stückes, das dem oben erwähnten Trigonodusdolomit angehörte, wurde doppelt ausgeführt und ergab folgende Werte:

	a	b
CaO	31,49	31,67
MgO	17,46	17,25
FeO	0,77	0,77
CO_2	45,08	45,08
SiO_2	2,32	2,30
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1,26	1,26
H_2O (120°)	0,10	0,12
	98,48	98,45

a) 1,0875 g Sbst.: 0,0252 g SiO_2; 0,0230 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,3424 g CaO; 0,5238 g $Mg_2P_2O_7$.
1,0589 g Sbst.: 0,0011 g H_2O (120°); 0,4839 g Glühverlust (45,70%).
0,5118 g Sbst.: 0,2307 g CO_2.
3,5622 g Sbst.: 0,0275 g FeO.

b) 1,0685 g Sbst.: 0,0246 g SiO_2; 0,0226 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,3384 g CaO; 0,5085 g $Mg_2P_2O_7$.
0,9490 g Sbst.: 0,0011 g H_2O (120°); 0,4316 g Glühverlust (45,48%).

Berechnung auf Karbonate:

a.

CaO	31,49	56,17 % $CaCO_3$
CO_2	24,68	
MgO	17,46	36,49 % $MgCO_3$
CO_2	19,03	
FeO	0,77	1,24 % $FeCO_3$
CO_2	0,47	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	44,18	CO_2	45,08.

b.

CaO	31,67	56,50 % $CaCO_3$
CO_2	24,83	
MgO	17,25	36,06 % $MgCO_3$
CO_2	18,81	

Berechnet:		Gefunden:	
CO_2	44,11	CO_2	45,08.

Der in beiden Analysen fehlende Rest ist wohl auf einen Alkaligehalt zurückzuführen.

Dieses letztere, in größerer Entfernung von der Verwerfung geschlagene Stück ist ein sehr stark dolomitischer Kalkstein. Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir es hier mit den höchsten Schichten des oberen Muschelkalks, dem Trigonodusdolomit, zu tun haben, dessen Vorkommen an dieser Stelle Lent entgangen ist. Das erste und zweite Stück dagegen entsprechen dem Trochitenkalk. Die Berechnung auf Karbonate zeigt, daß trotz des verhältnismäßig hohen Kieselsäuregehaltes des oolithischen Stückes der gesamte Kalk, innerhalb der Fehlergrenzen und unter Berücksichtigung der Magnesia, an Kohlensäure gebunden ist, daß also von einem Calciumsilikat keine Rede sein kann.

Die in beiden Fällen vorgenommene mikroskopische Untersuchung des in konzentrierter Salzsäure ungelöst gebliebenen und geschlämmten Rückstandes ergab folgenden Befund: In dem feinsten Anteil waren neben Quarz in sehr feinen Splitterchen ziemlich viel tonige und organische Stoffe vorhanden. Letztere waren auch in den mittleren Anteilen noch ziemlich reichlich zugegen. Der Quarz war zum Teil recht gut kristallisiert; außerdem zeigte sich Zirkon in scharfen Kriställchen und in Bruchstücken. Der größte Teil bestand fast ausschließlich aus gelbbraunen bis braunschwarzen undurchsichtigen, oft etwas körnig erscheinenden Aggregaten, wahrscheinlich Bruchstücken von verkieselten Schalen, die von organischen Stoffen ganz durchsetzt sind. Daneben waren wieder die Kristallamellen von Quarz zu erkennen, die ebenfalls häufig von brauner Substanz überzogen waren.

Eine analytische Untersuchung des in konzentrierter Salzsäure unlöslichen Rückstands wurde ebenfalls vorgenommen. Die längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure ausgekochte Substanz wurde mit Na_2CO_3 in der üblichen Weise aufgeschlossen:

0,9822 g Sbst.:	0,7812 g SiO_2	79,54
	0,1906 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	19,40
	0,0016 g CaO	0,16
	0,0227 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. MgO	0,84
0,9129 g Sbst.:	0,0041 g Glühverlust	0,45
		100,39

Verkieselter Muschelkalk von Badenweiler.

Die wahrscheinlich schon von den Römern abgebaute Erzlagerstätte bei Badenweiler ist in geologischer und mineralogischer Hinsicht bereits mehrfach be-

schrieben worden[1]. Die Erzgänge treten zu beiden Seiten der großen Verwerfung auf. Das Haupterz, worauf aufgebaut wurde, war silberhaltiger Bleiglanz; daneben kamen auch Kupfererze vor. Die hauptsächlichsten Begleitmineralien sind Quarz, Schwerspat und Flußspat. Alle drei finden sich in gut ausgebildeten Kristallen vor; der Quarz bildet auch sehr häufig Pseudomorphosen nach Schwerspat. Das westlich der hier Nord-Süd streichenden Hauptverwerfung anstehende Gestein ist, wie schon erwähnt, Muschelkalk. Dieser hat aber in seiner ganzen Ausdehnung eine vollständige Umwandlung erfahren, die sich schon äußerlich dadurch zu erkennen gibt, daß das Gestein beim Anschlagen mit dem Hammer funkt. Beim Betupfen mit Salzsäure findet nirgends mehr ein Aufbrausen statt. Daß die Verkieselung eine ganz vollständige ist, zeigt die nachstehende Analyse eines Stückes von der Sophienruhe bei Badenweiler:

SiO_2	97,24
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,28
CaO	0,06
MgO	0,26
H_2O (120°)	0,10
Glühverlust	0,49
	100,43

0,9667 g Sbst.: 0,9400 g SiO_2; 0,0220 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$: 0,0006 g CaO; 0,0069 g $Mg_2P_2O_7$.

1,0484 g Sbst.: 0,0010 g H_2O (120°); 0,0051 g Glühverlust.

[1] Sandberger, Beitr. z. Statistik d. inn. Verwaltung d. Großh. Baden. Siebentes Heft. „Geolog. Beschr. der Umgebungen von Badenweiler". Karlsruhe 1858.

Wollemann, Zur Kenntnis der Erzlagerstätte v. Badenweiler und ihrer Nebengesteine. Inaugural-Dissertation Würzburg 1887.

Es sind also die ursprünglich vorhanden gewesenen Karbonate vollständig entfernt und durch Kieselsäure ersetzt worden, während die tonigen Stoffe, wie der Gehalt an Sequioxyden zeigt, kaum verändert worden sind.

Muschelkalk von Obereggenen.

Zur Untersuchung der teilweisen Verkieselung und des Überganges vom vollständig verkieselten zum normalen Muschelkalk, zeigten sich die Stücke des schon früher erwähnten Obereggener Bruchs besonders geeignet, da bei ihnen die veränderte Zusammensetzung schon an den entgegengesetzten Enden eines einzelnen Handstückes beim Betupfen mit Säure deutlich zutage trat. Das Vorkommen von Trochitenbänken zeigt, daß wir es auch hier mit der unteren Abteilung des Hauptmuschelkalks zu tun haben. Der Kalk ist an verschiedenen Stellen von ziemlich mächtigen Schwerspatgängen durchsetzt. Die untersuchten Stücke wurden an der Grenze dieser Schwerspatgänge geschlagen, wobei schon an der Sprödigkeit des Materials die Verkieselung sich deutlich zu erkennen gab. Die Analyse einer guten Durchschnittsprobe ergab folgende Zahlen:

SiO_2	79,83
CaO	10,56
MgO	—
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,69
CO_2	8,06
H_2O (120°)	0,20
H_2O (geb.)	0,74
	100,08

1,0573 g Sbst.: 0,8444 g SiO_2; 0,0073 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,1117 g CaO.

1,2098 g Sbst.: 0,0024 g H_2O (120°) und 0,1065 g Glühverlust.

0,9793 g Sbst.: 0,0789 g CO_2.

Berechnung auf Karbonat:

$$\left.\begin{array}{l} CaO = 10{,}56 \\ CO_2 = 8{,}28 \end{array}\right\} 18{,}84\,\%\ CaCO_3$$

Gefunden:

$CO_2 = 8{,}06.$

Vergleicht man die gefundenen Zahlen von CaO und CO_2, so sieht man, daß sie innerhalb der Versuchsfehler auf die Formel $CaCO_3$ stimmen. Es ist also der Kalk ausschließlich als Karbonat und nicht als Silikat vorhanden. Um mir darüber volle Gewißheit zu verschaffen, stellte ich mit dem verkieselten Obereggener Kalk noch folgende Versuche an:

Etwa 1 g des zerkleinerten Kalksteins wurde zunächst mit Essigsäure zur Entfernung des vorhandenen Karbonats erwärmt, dann fein zerrieben und mehrmals mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Kieselsäure abfiltriert und die Lösung nach Entfernung der Sesquioxyde auf Kalk geprüft. Es waren jedoch nur Spuren zu finden, die wohl von noch unzersetzt gebliebenem Karbonat herrührten. Damit war bewiesen, daß Calciumsilikate nicht vorhanden waren.

Ferner wurde etwa 1 g Kalkstein mit verdünnter kalter Salzsäure zwei Tage stehen gelassen, abfiltriert und der Rückstand mit heißer konzentrierter Salzsäure zersetzt. Auch hier erwies sich die Lösung als völlig kalkfrei.

Endlich wurden mehrere Gramm desselben Kalks auf dem Wasserbad unter öfterem Umschütteln mit fünfprozentiger Sodalösung erhitzt. Der Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat auf Kieselsäure geprüft. Eine oberflächliche Wägung der gelösten Kieselsäure ergab, daß sie ungefähr ein halbes Prozent der angewandten

Menge ausmachte. Amorphe Kieselsäure konnte demnach nicht in erheblicher Menge vorhanden gewesen sein.

Wir sehen also, daß gerade in dieser Randzone der Verkieselung, wo die Bedingungen für die Bildung von Calciumsilikat am günstigsten waren, diese doch nicht eingetreten ist. Es erscheint dies nach den eingangs angeführten Versuchen von Kuhlmann und Lemberg sehr merkwürdig, da eine nachträgliche Zersetzung des Calciumsilikats bei dem großen Überschuß an unverändertem kohlensaurem Kalk, der doch zuerst hätte angegriffen werden müssen, ausgeschlossen ist. Nach diesem Befund erschien es wünschenswert, die Versuche über die Einwirkung von Silikatlösungen auf Calciumkarbonat nochmals zu wiederholen.

Einwirkung von Alkalisilikatlösungen auf Calciumkarbonat.

Ich stellte meine Versuche in der Weise an, daß ich eine fünfprozentige Natriumsilikatlösung auf fein gepulverten Doppelspat einwirken ließ, und zwar zunächst bei gewöhnlicher Temperatur. Die Alkalisilikatlösung wurde mehrfach erneuert. Nach 17 Tagen wurde filtriert und der bei 110—115° getrocknete Rückstand analysiert. Er zeigte folgende Zusammensetzung:

CaO	55,67
CO_2	43,40
SiO_2	0,64
	99,71

0,7651 g Sbst.: 0,0049 g SiO_2; 0,4259 g CaO.
1,9239 g Sbst.: 0,8350 g CO_2.

Der fehlende kleine Rest ist auf Verunreinigungen von Sesquioxyden zurückzuführen und wurde nicht bestimmt. Berechnet man nun aus der Kohlensäuremenge

den zugehörigen Kalk, so findet man 55,37%, wir haben also einen, wenn auch nur sehr kleinen Überschuß an Kalk in dem Rückstand, der an die Kieselsäure gebunden sein muß.

Um eine größere Umsetzung zu erhalten, wurde ein entsprechender Versuch in der Wärme ausgeführt. Bei einer Temperatur von 90—100° und einer Versuchsdauer von 10 Tagen hatte das Umsetzungsprodukt folgende Zusammensetzung:

CaO	52,60
CO_2	39,53
SiO_2	5,13
H_2O	2,34
	99,60

1,3219 g Sbst.: 0,0678 g SiO_2; 0,6953 g CaO.
0,2704 g Sbst.: 0,1069 g CO_2.
0,6435 g Sbst.: 0,2694 g Glühverlust.

Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

Berechnet man aus der gefundenen Menge Kohlensäure den entsprechenden Betrag an Kalk, so findet man hierfür 50,43%. Es sind also 2,17% CaO im Überschuß vorhanden, die an Kieselsäure gebunden sein müssen. Die Umsetzung hat also im erwarteten Sinne stattgefunden. Berechnen wir aus diesem Überschuß an Kalk die dem Metasilikat entsprechende Kieselsäure, so ergibt sich als gebundene Kieselsäure 2,34%. Wir haben nunmehr noch einen Überschuß von 2,79% an freier Kieselsäure. Die freie Kieselsäure, bei 110° getrocknet, wie es ja auch mit dem untersuchten Niederschlag geschah, ist nun ein Hydrat und zwar kommen auf ein Molekül SiO_2 drei Moleküle H_2O. Die 2,79% SiO_2 würden hiernach 2,50% H_2O erfordern, was mit der gefundenen Menge innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs übereinstimmt. Wir haben demnach als Um-

setzungsprodukt Calciumsilikat neben hydratischer Kieselsäure erhalten.

Es blieb nun noch zu untersuchen, welchen Einfluß die Anwesenheit von Kohlensäure auf die angegebenen Versuche auszuüben imstande ist. N. v. Fuchs[1] gibt als erster an, daß Säuren und auch Kohlensäure aus Lösungen von Wasserglas Kieselsäure als Gallerte abscheidet, was durch spätere Nachprüfungen hinreichend bestätigt ist. Die von mir angestellten Versuche wurden so ausgeführt, daß ich in die fünfprozentige Natriumsilikatlösung, worin der fein gepulverte Doppelspat aufgeschwemmt war, einen langsamen Strom von Kohlensäure einleitete. Auch hier wurde die Lösung fleißig umgerührt und öfters erneuert. Nach mehrtägigem Einleiten wurde der Rückstand abfiltriert und untersucht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

CaO	52,00
CO_2	39,95
SiO_2	2,89
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,33
H_2O (geb.)	2,00
	99,17

0,9087 g Sbst.: 0,0263 g SiO_2; 0,0212 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,4725 g CaO.
0,7202 g Sbst.: 0,3021 g Glühverlust (41,95%).
0,8156 g Sbst.: 0,3258 g CO_2.

Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

Berechnen wir wieder aus der Kohlensäure die zugehörige Menge Kalk, so ergeben sich 50,96%. Der überschüssige Kalk ist auch hier an Kieselsäure gebunden. Auf Metasilikat berechnet entspricht dies 1,12% SiO_2. Wir haben also wieder einen Überschuß von freier Kieselsäure. Vergleichen wir dieses Resultat

[1] Dinglers polytechn. Journal 142 (1856).

mit dem des ersten Versuches, so ergibt sich, daß trotz kürzerer Versuchsdauer eine größere Umsetzung erzielt wurde. Die Gegenwart von Kohlensäure wirkt demnach begünstigend auf diesen Vorgang.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen habe ich auch das Verhalten von Muschelschalen, die in der Natur auch in sonst unveränderten Kalksteinen häufig verkieselt sind, Alkalisilikaten gegenüber untersucht. Um zu sehen, ob es vielleicht einen Unterschied macht, in welcher Form der kohlensaure Kalk vorliegt, wurden die Versuche gleichzeitig mit den aus Aragonit bestehenden Schalen von Cardium edule und den aus Kalkspat bestehenden Austernschalen (Ostrea edulis) ausgeführt. Die Schalen wurden zunächst durch kurzes Einlegen in verdünnte Salzsäure oberflächlich gereinigt, sodann zerstoßen und die reinsten Anteile ausgesucht. Diese wurden fein zerrieben und in die Silikatlösung eingetragen. Als solche diente eine Natriumsilikatlösung von je 10 g kristallisiertes Salz auf 2 Liter Wasser. Die in Stutzen befindliche Lösung wurde ständig gerührt. Gleichzeitig mit diesen Versuchen wurden zwei ebensolche angesetzt, nur wurde bei ihnen Kohlensäure in langsamem Strom in die Lösungen eingeleitet. Die Versuchsdauer währte 8 Tage, für die Versuche mit Kohlensäure nur 6 Tage. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Lösung abgegossen, der Rückstand abfiltriert, ausgewaschen und bei 110—115° getrocknet. Die Reaktionsprodukte besaßen folgende Zusammenetzung:

1. Cardium edule (Aragonit).

	a) Ohne Kohlensäure	b) bei Gegenwart von Kohlensäure
SiO_2	2,88	3,79
CaO	50,66	49,46
CO_2	38,16	38,15

a) 0,5136 g Sbst.: 0,0148 g SiO_2; 0,2602 g CaO.
0,7481 g Sbst.: 0,2855 g CO_2.
b) 0,4719 g Sbst.: 0,0179 g SiO_2; 0,2334 g CaO.
0,5853 g Sbst.: 0,2233 g CO_2.

2. Ostrea edulis (Kalkspat).

	a) ohne Kohlensäure	b) bei Gegenwart von Kohlensäure
SiO_2	0,40	3,02
CaO	54,26	52,14
CO_2	42,87	40,63

a) 1,1545 g Sbst.: 0,0047 g SiO_2; 0,6264 g CaO.
0,4898 g Sbst.: 0,2100 g CO_2.
b) 0,4275 g Sbst.: 0,0129 g SiO_2; 0,2229 g CaO.
0,4974 g Sbst.: 0,2021 g CO_2.

Nachstehend sind die erhaltenen Zahlen nochmals zusammengestellt:

		SiO_2	CaO gef.	CO_2	CaO aus CO_2 berechnet	Überschuß an CaO	SiO_2 an CaO geb.	SiO_2 frei
Cardium	ohne CO_2	2,88	50,66	38,16	48,69	1,97	2,12	+0,76
	mit CO_2	3,79	49,46	38,15	48,67	0,79	0,85	+2,94
Ostrea	ohne CO_2	0,40	54,26	42,87	54,70	—	—	+0,40
	mit CO_2	3,02	52,14	40,63	51,83	0,31	0,33	+2,69

Vergleicht man diese Zahlen miteinander, so ist zunächst in die Augen fallend, daß auch hier bei den Versuchen, die bei Gegenwart von Kohlensäure angestellt wurden, der Kieselsäuregehalt des Reaktionsproduktes höher ist, als bei den entsprechenden Versuchen ohne Kohlensäure. Wir sehen also, daß auch hier die Kohlensäure die Umsetzung wesentlich beeinflußt. Aus den Versuchen geht ferner hervor, daß die Umsetzung bei Aragonit größer ist, als bei Kalkspat.

Mit Ausnahme einer Analyse ist mehr Kalk vorhanden als der gefundenen Kohlensäuremenge entspricht; es ist also bei diesen Versuchen Calciumsilikat gebildet worden. Bei den Versuchen, bei welchen Kohlensäure eingeleitet wurde, ist die Menge der freien Kieselsäure größer als bei den anderen. Wir können daraus schließen, daß die Kohlensäure das Calciumsilikat wieder zersetzt hat unter Abscheidung der Kieselsäure als solcher, Rückbildung von kohlensaurem Kalk und Lösung desselben als doppeltkohlensaurer Kalk.

Diese Versuche dürften auch für die Vorgänge in der Natur von Wichtigkeit sein, da sie mit der Verkieselung von Organismen in innigstem Zusammenhange stehen. Wie sich aus diesen Beobachtungen ergibt, wird bei der Umsetzung zwischen Alkalisilikatlösungen und kohlensaurem Kalk Calciumsilikat gebildet. Da wir nun in der Natur auch unter den günstigsten Bedingungen in verkieselten Kalken niemals Calciumsilikat finden, so können wir daraus wohl den Schluß ziehen, daß diese Verkieselungen nicht durch Alkalisilikatlösungen herbeigeführt worden sind, sondern daß hierbei kieselsäurehaltige Lösungen anderer Art eine Rolle spielen.

Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Versuche war es von Interesse zu sehen, wie sich umgekehrt Calciumsilikat gegenüber Kohlensäure verhält. Lemberg[1] hat bereits festgestellt, daß die durch Umsetzung von Calciumkarbonat mit Alkalisilikat entstehenden Calciumsilikate durch Einwirkung von Alkalikarbonat wieder in Calciumkarbonat zurückverwandelt werden, und Jordis und Kanter[2] haben das gleiche Verhalten gegenüber freier Kohlensäure gefunden. In beiden

[1] Lemberg, Über Silikatumwandlungen. Zeitschrift d. Deutsch. Geolog. Gesellschaft 28, 562 (1876).

[2] Jordis und Kanter, Zeitschr. f. anorg. Chemie 35, 86 (1903).

Fällen handelt es sich jedoch um wasserhaltige Calciumsilikate, während in der Natur mit Sicherheit nur die wasserfreie Verbindung, der Wollastonit $CaSiO_3$ vorkommt. Über die Zersetzung von Wollastonit durch Kohlensäure ist bisher aber noch nichts bekannt.

Zu meinen Versuchen wählte ich Wollastonit von Auerbach a. d. B. Er wurde zerkleinert, und sodann in der Annahme, daß er bei kurzer Einwirkung schwacher Säuren nicht zersetzt werde, zur Entfernung des kohlensauren Kalks mit verdünnter kalter Essigsäure behandelt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung enthielten jedoch die Filtrate immer noch neue Mengen von Kalk neben geringen Mengen Kieselsäure, ein Beweis, daß der kieselsaure Kalk schon beim Stehenlassen in verdünnter Essigsäure zersetzt wurde. Eine Analyse des bei 110° getrockneten Rückstandes nach einmaliger Behandlung mit Essigsäure ergab demgemäß einen Kieselsäuregehalt von 61,6 % gegenüber 32,1 % Kalk, d. h. einen sehr erheblichen Überschuß an Kieselsäure gegenüber der Formel $CaSiO_3$. Es wurde daher der ursprüngliche Wollastonit, unter entsprechender Berücksichtigung des darin vorhandenen Calciumkarbonats zu den Versuchen angewandt.

Die Analyse des bei 115° getrockneten Minerals ergab folgende Werte:

SiO_2	48,05
CaO	46,26
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,66
CO_2	2,67
	99,64

0,9511 g Sbst.: 0,4570 g SiO_2; 0,0253 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,4400 g CaO.
0,7612 g Sbst.: 0,0203 g CO_2.

Berechnen wir aus der gefundenen Kohlensäuremenge das vorhandene Calciumkarbonat, so erfordern 2,67 % CO_2 3,41 % CaO, um damit 6,28 % $CaCO_3$ zu bilden. Der Rest von 42,85 % CaO bindet 46,11 % SiO_2 zu 88,96 % $CaSiO_3$. Der hiernach verbleibende Rest von 1,94 % SiO_2 ist wohl an die Sesquioxyde gebunden. Der Formel $CaSiO_3$ würden

CaO	48,17
SiO_2	51,83
	100,00

entsprechen.

1. Auf das fein zerriebene Mineral ließ ich nun zunächst eine etwa fünfprozentige Natriumkarbonatlösung einwirken. Das Reaktionsgemisch wurde in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln etwa 8 Tage lang auf 90—100° erwärmt. Die Natriumkarbonatlösung wurde mehrfach erneuert. Eine qualitative Prüfung derselben auf Kieselsäure ergab erhebliche Mengen. Die quantitative Untersuchung des nach Beendigung des Versuches hinterbliebenen, bei 110° getrockneten Rückstandes ergab folgende Zusammensetzung:

SiO_2	47,78
CaO	46,13
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,37
CO_2	3,76
	100,04

1,0161 g Sbst.: 0,4855 g SiO_2; 0,0241 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,4687 g CaO.
0,5441 g Sbst.: 0,0206 g CO_2.

Vergleichen wir diese Zahlen mit der Zusammensetzung des ursprünglichen Wollastonits, so sehen wir, daß eine Umsetzung nach der Formel

$$CaSiO_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SiO_3$$

eingetreten ist, wenn auch nur in geringem Maße. Nach der gleichen Berechnungsart wie vorher sind jetzt 8,56% $CaCO_3$ und 85,80% $CaSiO_3$ vorhanden. Da die Menge der Sesquioxyde nahezu dieselbe ist, müssen etwa 1,5% SiO_2 in freiem Zustand vorliegen.

Da nun, wie früher gezeigt, die Reaktion auch im umgekehrten Sinne vor sich gehen kann, so werden sich in allen Fällen Gleichgewichtszustände herausbilden, die von der Menge der aufeinander wirkenden Stoffe abhängen, und nur wenn eins der Umsetzungsprodukte ständig entfernt wird, kann die Reaktion in dem einen oder anderen Sinne vollständig verlaufen.

2. Dasselbe Mineral wurde in mit Kohlensäure gesättigtes Wasser eingetragen und öfters umgerührt. Die Lösung wurde häufig erneuert und von Zeit zu Zeit immer wieder Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die jeweils abgegossenen Lösungen wurden eingedampft und auf Kieselsäure und Kalk geprüft; Kieselsäure war naturgemäß nur wenig in Lösung gegangen, dagegen sehr viel Kalk. Nach etwa vierwöchiger Dauer wurde der Versuch unterbrochen, der Rückstand abfiltriert, bei 110° getrocknet und analysiert. Er enthielt:

SiO_2	56,74
CaO	35,72
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	4,84
CO_2	0,13
H_2O	2,68
	100,11

0,3805 g Sbst.: 0,2159 g SiO_2; 0,0184 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; 0,1358 g CaO.
0,2807 g Sbst.: 0,0079 g Glühverlust.
0,9735 g Sbst.: 0,0013 g CO_2.

Im Gegensatz zu dem vorhergehenden Versuch ist hier der kohlensaure Kalk fast völlig verschwunden; es

ist dies auch ganz naturgemäß, da er durch die Kohlensäure als Bikarbonat gelöst wird. Außerdem muß aber auch eine sehr erhebliche Zersetzung des Calciumsilikates stattgefunden haben nach der Gleichung:

$$CaSiO_3 + 2\,CO_2 + H_2O = SiO_2 + Ca(HCO_3)_2.$$

Der hierbei gebildete doppeltkohlensaure Kalk wird ebenfalls entfernt, während die freiwerdende Kieselsäure größtenteils als Hydrat abgeschieden wird und dadurch eine Zunahme des Wassergehaltes veranlaßt. Nehmen wir an, daß die absolute Menge der Sesquioxyde unverändert geblieben ist, so muß, da der Prozentgehalt daran fast auf das Doppelte gestiegen ist, etwa die Hälfte des ursprünglich vorhanden gewesenen Wollastonits in löslicher Form entfernt worden sein.

Durch diese Versuche wurde also gezeigt, daß Alkalikarbonat mit Calciumsilikat nach Lemberg wohl in Reaktion treten kann, jedoch nur bis zu einem gewissen, von den Reaktionsbedingungen abhängigen Gleichgewichtszustande. Desgleichen setzt sich Calciumsilikat mit Kohlensäure bei genügend langer Dauer des Versuchs um, und es erklärt sich hieraus auch ohne weiteres die Zersetzbarkeit von $CaSiO_3$ durch Essigsäure.

Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Kieselfluorbarium bei Gegenwart von Calciumsulfat.

Als ständige Begleiter der Verkieselung an Verwerfungen und Klüften und häufig, wie gerade in dem Gebiet von Badenweiler, ganze Spalten erfüllend, finden wir Schwerspat und Flußspat. Das Calcium des Flußspats findet sich in dem anstehenden Gestein, sein Vorkommen bietet daher an sich nichts merkwürdiges. Anders das Fluor und das Barium. Das Barium findet sich vielleicht auch in dem Gestein, doch höchstens spurenweise und nicht in solcher Menge, daß eine derartige Ansammlung an einzelnen Stellen erklärlich erschiene. Es muß also in irgendwelcher löslichen Form zugeführt sein.[1] Dies kann in der Form von Kieselfluorbarium geschehen sein, wodurch sich auch die gleichzeitige Anwesenheit des Fluors erklärt. Die eingetretenen Umsetzungen lassen sich wohl am besten durch folgende Gleichungen darstellen:

$$BaSiF_6 + CaSO_4 = CaSiF_6 + BaSO_4$$
$$CaSiF_6 + 2\,CaCO_3 = 3\,CaF_2 + SiO_2 + 2\,CO_2.$$

Der Gesamtvorgang würde dann durch folgende Gleichung dargestellt:

$$BaSiF_6 + CaSO_4 + 2\,CaCO_3 = BaSO_4 + 3\,CaF_2 + SiO_2 + 2\,CO_2.$$

[1] Nach Wollemann stammen beide Elemente aus dem Glimmer des in der Nähe anstehenden Granits. Dissertation Würzburg 1887, S. 37.

Das für diese Umsetzungen nötige Calciumsulfat liefert die Natur in Gestalt des in Wasser löslichen Gipses, der ja sehr verbreitet ist, ich erinnere nur an die Anhydritgruppe im mittleren Muschelkalk, die im Klemmbachbett unmittelbar an der Verwerfung ansteht. Auch die Thermalquelle von Badenweiler enthält neben Bikarbonaten vorzugsweise Sulfate.[1]

Um zu sehen, ob die Umsetzungen wirklich den angenommenen Verlauf nehmen, wurden folgende Versuche angestellt.

Kieselfluorbarium stellte ich mir durch Fällen von Chlorbarium mit Kieselfluorwasserstoffsäure her. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich (ein Teil in 3400 Teilen Wasser; beim Kochen löst sich dreimal mehr) und daher leicht erhältlich. Der gefällte Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. 2 g hiervon wurden in einem Zweiliterstutzen mit je 2 g fein gepulvertem Gips und Doppelspat angesetzt, mit 1 1/2 l Wasser übergossen und unter häufigem Umrühren sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 8 Tagen wurde die erste Untersuchung vorgenommen. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und filtriert. Das klare Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft und zur Prüfung auf Kieselsäure mit Salzsäure mehrfach zur Trockne gebracht. Die erhaltene Kieselsäure wog 0,2228 g. Eine Prüfung der Lösung auf Barium ergab dessen Abwesenheit. Es wurde sodann das Calcium in der üblichen Weise als Oxalat in essigsaurer Lösung gefällt und als CaO gewogen; im Filtrat wurde die Schwefelsäure mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$ gefällt. Es wurden erhalten: 0,3031 g CaO und 0,9729 g $BaSO_4$ = 0,3336 g SO_3. Diese Menge SO_3 entspricht 0,2339 g CaO; wir haben also 0,0692 g CaO im Überschuß, welcher vielleicht als Flußspat, wahrscheinlich aber als doppeltkohlensaurer Kalk und

[1] Bunsen, Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, 437 (1871).

vielleicht auch als unzersetztes Kieselfluorcalcium sich in Lösung befindet.

Der Versuch wurde nun in der Weise fortgesetzt, daß unter häufigem Umrühren die überstehende Flüssigkeit so lange erneuert wurde, bis dieselbe keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigte, d. h. bis der ganze Gips entfernt war. Nach etwa dreiwöchiger Versuchsdauer wurde der Rückstand abfiltriert, getrocknet und analysiert. Er hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	1,71
BaO	38,99
SO_3	20,47
CaO	23,08
CO_2	2,06

0,8886 g Sbst.: 0,0152 g SiO_2; 0,5272 g $BaSO_4$ (BaO); 0,5304 g $BaSO_4$ (SO_3); 0,2051 g CaO.
0,9880 g Sbst.: 0,0203 g CO_2.

Die Ausführung der Analyse geschah in folgender Weise: Die getrocknete Substanz wurde in der üblichen Weise mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze vorsichtig mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand abfiltriert und gut ausgewaschen. Die zurückgebliebenen Karbonate wurden in Salzsäure gelöst und zum Kochen erhitzt. Mit Schwefelsäure wurde sodann das Barium ausgefällt und in der bekannten Weise bestimmt. Das Filtrat wurde neutralisiert und der Kalk in essigsaurer Lösung als Oxalat gefällt.

In der Lösung der Schmelze wurde die Kieselsäure mit Ammoniumkarbonat und Zinkoxyd-Ammoniak abgeschieden und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Die gefundenen Mengen an BaO und SO_3 sind einander äquivalent und ergeben 59,5% $BaSO_4$.

Den 2,06% CO_2 entsprechen 2,62% CaO = 4,7% $CaCO_3$. Nimmt man an, daß der Rest des Calciums an Fluor gebunden ist, so würde dies 28,5% CaF_2 entsprechen. Da eine Fluorbestimmung aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden konnte, kann über die Bindungsart der Kieselsäure nichts bestimmtes ausgesagt werden; sie kann als solche oder als Kieselfluorcalcium oder als Calciumsilikat vorhanden gewesen sein. Im letzten Fall wäre die Menge des Fluorcalciums entsprechend kleiner. Am wahrscheinlichsten ist die erste Annahme.

Aus diesem Versuch können wir folgende Schlüsse ziehen:

Bei der Umsetzung verbleiben als Hauptrückstände $BaSO_4$ und CaF_2, während die Hauptmenge der Kieselsäure auf irgendwelche Weise in Lösung geht. Es wurden zu dem Versuch annähernd molekulare Mengen der ursprünglichen Stoffe in Anwendung gebracht, also müßte sich eigentlich infolge des Kohlensäureverlustes der relative Kieselsäuregehalt noch erhöht haben. Daß eine ziemlich vollständige Umsetzung stattgefunden hat, beweist das fast gänzliche Fehlen des kohlensauren Kalks, bei dessen Lösung die bei der Reaktion entstehende Kohlensäure mitgewirkt hat. Auf Grund dieser Tatsachen lassen sich die in der Natur sich abspielenden Prozesse in folgender Weise erklären. Siliciumfluorid und Kieselfluorbarium dringen aus der Tiefe empor, sie treffen auf gipshaltiges Wasser, und die in der Gleichung angegebene Umsetzung geht vor sich. Schwerspat, Flußspat und Quarz scheiden sich aus, während der doppeltkohlensaure Kalk und der Rest der Kieselsäure in Lösung verbleiben und im weiteren Verlauf diejenigen Reaktionen hervorrufen, die wir schlechthin als Verkieselung bezeichnen.

Da es bei dem gleichzeitigen Vorkommen von Flußspat und Schwerspat bei Badenweiler nicht unmöglich

schien, daß der Flußspat vielleicht bariumhaltig sei, habe ich ihn hierauf besonders geprüft. Der feingepulverte Flußspat wurde durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen. Der Tiegelinhalt wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und der Rückstand heiß ausgewaschen. Sodann wurde er auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure gelöst, das Filtrat stark mit Salzsäure angesäuert und mit heißer verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es zeigte sich auch nach längerem Stehen keine Spur von Niederschlag. Der Flußspat war also frei von Barium.

Zusammenfassung.

Wie schon von Kuhlmann gefunden und Lemberg bestätigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Alkalisilikaten auf kohlensauren Kalk Calciumsilikat. Ebenso verhalten sich auch Muschelschalen, und zwar werden aus Aragonit bestehende Schalen leichter angegriffen als solche aus Kalkspat. Durch die Gegenwart freier Kohlensäure wird die Umsetzung wesentlich beschleunigt.

Da in dem untersuchten ganz oder teilweise verkieselten Muschelkalk Calciumsilikat nicht vorhanden war, können für die Verkieselung des Gesteins Alkalisilikatlösungen nicht wohl in Betracht kommen.

Das gleichzeitige Vorkommen von Flußspat und Schwerspat macht es vielmehr sehr wahrscheinlich, daß es Lösungen von Kieselfluorbarium waren, welche die Verkieselung herbeiführten. Kieselfluorbarium setzt sich mit kohlensaurem Kalk bei Gegenwart von Gips zu Bariumsulfat und Fluorcalcium um unter Abscheidung von Kieselsäure und Freiwerden von Kohlensäure, die sich mit überschüssigem Calciumkarbonat zu Bikarbonat vereinigt.

Wollastonit wird sowohl durch Natriumkarbonat wie durch freie Kohlensäure angegriffen und allmählich zersetzt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Meigen, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich jederzeit freundlichst mit Rat und Hilfe unterstützte, bin ich zu größtem Danke verpflichtet. Es sei mir zugleich gestattet, Herrn Professor Dr. L. Gattermann für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Herrn Professor Dr. W. Deecke für seine gütigen Ratschläge in geologischen Fragen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.